第27卷 第5期 2015年9月 腐蚀科学与防护技术 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Vol.27 No.5 Sep. 2015

专题介绍

海洋飞溅区钢结构的防腐蚀技术

王焕焕 杜 敏

中国海洋大学 化学化工学院海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100

摘要：由于海洋腐蚀环境苛刻，海洋环境中的钢铁与周围介质发生电化学反应而受到严重腐蚀。其中，飞溅区由于所处的位置特殊，受多种因素影响是5个区域中腐蚀最严重和防腐蚀措施最容易失效的区带。本文综述了海洋飞溅区钢结构各种防腐蚀方法，对比了不同防护方法的优缺点。

关键词：飞溅区 海洋钢结构 防腐蚀技术 阴极保护

中图分类号：TG172.5 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2015)05-0483-09

1 前言

随着海洋资源的开发和利用，港口码头、跨海大桥、海洋采油平台、栈桥、灯标等海上基础设施大量兴建，大量的金属材料被投入使用。由于海洋苛刻的腐蚀环境，暴露于海洋环境中的钢构造物中的钢铁与周围介质发生化学反应等而受到严重腐蚀[1]。浪花飞溅区由于所处的特殊位置，钢结构受到多种因素影响，例如：表面电解质浓度较高、富氧的浪花飞溅冲击和干湿交替、海水接触材料表面时气泡破灭造成的巨大冲击等，对于不具备钝化特性的一般钢材而言该区域是海洋环境的五个区带中腐蚀最严重和防腐蚀措施最容易失效的区带[2]。因此，如何对海洋钢结构进行长效防腐，开发研究海洋钢结构长效防腐的新技术及新工艺具有十分重要的意义。

2 钢在海洋飞溅区的腐蚀行为特征

同一种钢在飞溅区的腐蚀速度较在海水其他区域中高出3~10倍[3]。据报导，日本东京湾海域的直径40 cm，长54 cm的实验钢管桩和美国的6.1m的钢板桩 (普碳钢) 与马丽娜钢在飞溅区平均腐蚀速度约为0.5 mm/a[4]。朱相荣等[5,6]在湛江麻斜岛海区2 a的暴露实验表明，3C钢和10CrMoAl钢在浪花飞溅区腐蚀速率分别为0.46和0.42 mm/a。黄桂桥等[7]研究了低碳钢挂片在青岛海域飞溅区的腐蚀情况。结果表明：8 a后，低碳钢表面形成厚棕色锈层，厚度6 mm以上，并形成严重的点蚀和溃疡腐蚀，最大点蚀深度为0.54~0.68 mm/a。可见钢铁在飞溅区的腐蚀是十分严重。

对碳钢在飞溅区的腐蚀产物微观结构进行分析，碳钢形成的锈层比较疏松，空隙和裂纹较多，不能形成保护性锈层，腐蚀比较严重。海洋飞溅区的腐蚀环境是造成钢铁严重腐蚀的外在原因，内在因素是锈层的特殊作用。朱相荣等[5]通过比较脱氧和未脱氧情况下带锈试片的极化曲线发现，锈层不具有保护作用，锈的还原起“去极化剂”的作用。侯保荣等[8]的研究也表明，碳钢在海水和飞溅区中，阳极溶解速率几乎相同，而飞溅区的阴极反应电流是海水全浸区阴极反应电流的10倍，说明飞溅区的锈层具有还原作用，导致严重的腐蚀。井上胜也等[9]指出，在外部湿度下降时，锈层和基体钢的局部电池形成开路，在 Fe/Fe_3O_4 界面上发生阳极反应：$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \rightarrow FeOOH$；在 $Fe_3O_4/FeOOH$ 界面上发生阴极反应：$Fe^{3+} + 8FeOOH + 3e \rightarrow 3Fe_3O_4 + 4H_2O$，加大阴极电流，对阴极起到去极化作用，加速腐蚀。

3 防腐蚀技术

因为飞溅区腐蚀环境苛刻，初始时采用加大板厚的办法来延长寿命。后来有人通过添加合金元素来提高钢材在飞溅区的耐腐蚀性能。黄桂桥等[10,11]认为增加Cr含量、添加Mo能提高不锈钢在飞溅区的耐蚀性。P、Si、Cr、Mo、Ni对减轻钢的飞溅区腐蚀有效，并有P＞Si＞Cr和Mo＞Ni和Mn; S、Al、V对钢的飞溅区腐蚀有害。Wang等[12]通过对18种钢腐蚀挂片350天结果拟合发现，P、Mo、Cu、Mn对减轻钢的浪溅区腐蚀最有效。Akria等[13]研究了低合金钢在飞溅区合金元素对耐蚀性的影响，认为合金元素的影响在于使γ-FeOOH转变速度加快，形成了细小微粒型的 Fe_3O_4 保护性铁锈，从而阻止 Fe_3O_4 呈晶

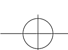
定稿日期：2014-12-10

基金项目：国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643300) 和国家材料环境腐蚀平台项目资助

作者简介：王焕焕，女，1990年生，硕士生

通讯作者：杜敏，E-mail：ssdm99@ouc.edu.cn，研究方向为海洋腐蚀与防护

DOI：10.11903/1002.6495.2014.374



体生长，可阻挡水、氧和氯离子的扩散。

除了不断改善钢结构，加入Cr、Mo、Mn 等合金元素提高合金钢的抗腐蚀能力外，还采取了一系列的防腐措施。隔离层能够将钢材与外界腐蚀环境隔离，同时抑制外在因素和内在因素的作用，是防止钢在飞溅区腐蚀的有效方法，主要有施加覆层防护，涂料保护等。

3.1 覆层防护

3.1.1 金属热喷涂保护 热喷涂是指采用氧—乙炔焰、电弧、等离子弧、爆炸波等提供不同热源的喷涂装置，产生高温高压焰流或超音速焰流，将要制成涂层的材料如各种金属、陶瓷、金属加陶瓷的复合材料、各种塑料粉末的固态喷涂材料，瞬间加热到塑态或熔融态，高速喷涂到经过预处理的零部件表面形成涂层的一种表面加工方法。目前用于海洋环境中钢铁构造物的热喷涂方法主要是火焰喷涂和电弧喷涂。

金属热喷涂的防蚀机理主要有几个方面：采用抗蚀能力强的金属涂层覆盖钢铁构件表面，涂层与钢铁基体以半熔融的冶金结合，不易脱落，该涂层可屏蔽水、空气等腐蚀介质；表面喷涂金属采用电极电位比铁低的铝、锌，可充当牺牲性阳极。

海洋腐蚀防护方面经常用到的热喷涂材料是Zn、Al及其合金涂层。Zn是最早且使用最多的涂层材料，但其对高氯环境或近海钢结构的长效保护作用并不好，而且，在施工过程中Zn的烧损和对人体的危害都较大。热喷涂Al涂层与Zn涂层相比，硬度高、耐久性和抗冲蚀能力好，Al涂层在大气中极易形成致密的Al_2O_3薄膜而具有很好的钝化保护作用[14]。但是，Al涂层含有相对较高的孔隙率，且对水中存在的Cl^-非常敏感，易发生点蚀。热喷涂Zn-Al合金涂层综合了二者的优点，降低了氧化烧损和ZnO烟雾对人体的危害，提高了涂层的沉积效率，使钢结构件的耐蚀寿命进一步延长。研究人员对Zn-Al涂层进行研究后普遍认为其是替代Zn和Al涂层的有广阔发展前途的合金涂层。

国外已经有很多金属热喷涂涂层保护实际应用的例子。第一个在海洋油气工业中应用的是北海Hutton平台，平台的系绳、立管和灯柱采用火焰热喷涂铝，乙烯涂料封孔。8 a后检查，立管飞溅区涂层发现严重损坏，但未发现基材腐蚀。热喷涂铝应用经验表明，热喷涂铝层可以在飞溅区使用30 a以上，不需要日常维护，涂层裕量可以较小[15]。杨国栋等[16]的研究表明，热喷铝层已成为海岸及海洋环境中钢结构的重要防护方法，采用电弧喷涂得到的200 μm厚的热喷铝层在海洋飞溅区的防腐寿命可超过30 a。

我国也进行了许多有关热喷涂层在海洋环境中耐蚀性的研究。周学杰等[17]用喷Zn、喷Al和喷Zn-Al 3种金属火焰喷涂涂层在青岛海域进行了实海暴露实验，结果表明：喷Zn涂层在海洋环境中腐蚀严重，150~200 μm厚的涂层，在全浸和飞溅区，其使用寿命不到3 a，不宜单独使用；喷Al、喷Zn-Al涂层在海洋环境中耐蚀性优良，年腐蚀率为0.3~8.4 μm，假定使用200 μm的喷涂层，使用寿命可达20~30 a。

金属热喷涂涂层的缺点是由于熔融颗粒的堆积，产生微孔隙，致使腐蚀介质渗透到基底，从而引起其腐蚀。而且，涂层结构受喷涂方式影响较大，技术要求较高且现场施工较困难。对金属热喷涂涂层施加长效优质封闭涂料，能显著提高其防腐效果。针对传统热喷涂存在孔隙高、热应力大等缺陷，同时随着冷喷涂技术的发展，更多的科技工作者开始运用冷喷涂技术制备防腐蚀涂层。冷喷涂涂层的无氧化、高纯度造就了冷喷涂的发展潜力，它的耐腐蚀性能的优越性将会在海洋平台领域得到很好地发展。

3.1.2 热浸镀层腐蚀防护技术 热浸镀层腐蚀防护技术是一种较常用的浪花飞溅区腐蚀防护技术。热浸镀也称浸镀，其过程为：先将钢材表面进行化学清洗处理，然后将钢材放入热熔融金属液中浸泡一定时间使熔融金属与铁基体反应而产生合金层，从而使基体与镀层相结合而达到防腐蚀的目的。

李焰等[18]测试了热浸渡锌 (GI)、Zn-5%Al-稀土(GF) 和 Zn-55%Al-1.6%Si(GL) 镀层钢板在青岛站的浪花飞溅区海水腐蚀行为 (为期18个月)。结果表明：镀层试样在飞溅区、潮差区和全浸区中以飞溅区的腐蚀速度最低。结合显微结构分析可知：GI镀层由于腐蚀电流密度最大，氧化膜保护效果不佳，耐海水腐蚀性能最差；GF镀层由于腐蚀电流大幅度降低，飞溅区充分的充气条件促进了镀层的钝化，因此表现出较为优异的耐海水腐蚀性能；由于保护性的Zn的腐蚀产物被滞留在富铝的枝晶网络中，充分的充气条件又促进了镀层富铝相的钝化，所以GL镀层在海水飞溅区表现出最佳的腐蚀性能。腐蚀质量损失测试表明，要对位于飞溅区的钢材基体提供1 a保护期所需的镀层最小厚度为：GI镀层14 μm；GF镀层8 μm；GL镀层4 μm。

邢少华等[19]研究了以上3种热浸镀层在干湿交变环境中的腐蚀行为。采用电化学阻抗法测试了三种镀层在1 h海水全浸和7 h干燥的干湿交替模拟环境中的极化电阻。结果表明：干湿交变初期GI镀层薄液膜条件下的腐蚀速率要明显大于全浸区的腐蚀

速率,随着腐蚀产物在镀层表面沉积附着,干湿交变后期,GI镀层在海水中的腐蚀速率大于薄液膜下的腐蚀速率;而GF镀层薄液膜条件下的腐蚀速率要明显小于全浸于的腐蚀速率,GL镀层无论是薄液膜条件下还是全浸时的极化电阻都大于10^4 Ω·cm^2,具有优良的耐蚀性能。

Tachibana 等[20]使用了一种新的热浸渡Zn-7Al合金镀层,即在结构钢上先镀上细锌粒,然后再镀上Zn-7Al合金。他们将合金镀层钢暴露在海边传统的锌镀层进行比较。结果表明,双镀层能明显提高耐腐蚀性。10 a的暴露测试表明Zn-7Al合金镀层钢的寿命差不多是Zn镀层钢的寿命的4倍。弯曲测试表明合金和基体钢的界面没有脱落。TEM观察表明双镀层优良的粘附性是由于形成了由Zn、Al和Fe组成的混合相界面区域。

3.1.3 *包覆金属或合金护套(板)* 将金属或合金类板材焊接在飞溅区、潮差区钢结构上,形成保护套(罩),可实现10~20 a的有效防护。

(1) 400号蒙乃尔合金(镍基合金,约含Ni 66%、Cu 33%,还有少量Fe和Mn)首先由美国国际镍公司研制成功,现在很多国家已能生产。这种材料目前在世界各地海洋钢结构物上已有不少应用。它的主要特点是耐蚀性高、力学性能好,故常用它作为外海钢结构飞溅区的防蚀护板[21,22]。据美国国际镍公司报道,用它作为外海采油平台飞溅区的护板已持续使用20 a以上尚未损坏。钢在墨西哥湾海洋采油平台飞溅区的腐蚀速度高达l.38 mm/a,但用厚1.27~1.5 mm的400号蒙乃尔合金包覆后,已成功地使用20 a以上。NACE RP 0176-2003[23]推荐其壁厚为1 mm~5 mm,最好通过焊接附在飞溅区的柱形构件上。

但由于这种合金材料价格较贵,易形成电偶腐蚀,不耐冲击、切割和机械磨刮,如周围不设保护装置,则易被停靠工作平台的船舶撞击损坏,因而全面推广应用仍受到一定限制。

(2) Cu-Ni合金(90/10,70/30)这两种合金材料在国外也已广泛用于海上钢结构飞溅区的防蚀。它们具有高度的耐蚀性、可塑性与可焊性,且不会发生抗蚀和应力腐蚀开裂[21]。在飞溅区条件下的长期腐蚀实验结果表明,Cu-Ni(90/10)合金使用8 a后,合金腐蚀速度即趋稳定,14 a后测得的腐蚀速度为1.1 μm/a[24]。Cu-Ni (70/30)合金14 a后的腐蚀速率为0.8 μm/a。1950年建造La Que中心实验码头时,两根H型梁钢桩包套了70/30Cu-Ni (C71500)合金。合金制成厚1.5 mm的薄板焊在桩上,包套段长度为3 m,桩的顶部留了12 cm长为裸钢。暴露26 a后,顶部这段裸钢产生严重腐蚀,有必要进行附加的包套,而该铜--镍包套的性能始终完好。

90/10Cu-Ni(C70600)合金因其兼具优异的耐蚀性和耐污损性,故以迅速增长的比例得到广泛应用。Carruthers[25]叙述了对90/10铜--镍合金作包套材料的经济论证,以及这种合金的两次现场应用。其一是在Morecambe湾天然气田的平台导管架上,广泛用于飞溅区保护。焊上4 mm厚的包套后,在飞溅区就不必对这种钢提出12 mm的腐蚀裕量的要求,从而可避免导管架重量和造价的相应增加。其二是对Murchison油田的油气立管进行焊接包套。NACE RP 0176-2003[23]推荐壁厚为4 mm~5 mm,最好通过焊接附在飞溅区的柱形构件上。

这两种材料对防止微生物的滋长具有较高的稳定性。由于它的耐蚀性优良,使用期限长,价格比蒙乃尔合金便宜,因而对已发生严重局部腐蚀的外海钢结构飞溅区部位的保护,具有较高经济价值。

(3) 奥氏体不锈钢在海洋大气和飞溅区具有很高的抗蚀性能和很好的力学性能,也易焊接,故国外也有应用。常用的是薄护板或薄护套,设计厚度为1.2~1.5 mm[21]。美国太阳石油公司(Sun Oil Co.)从1952年开始在平台钢管桩的飞溅区采用不锈钢包覆层,保护效果良好。美国AISI的一座海洋采油平台,曾用304不锈钢薄护套对飞溅区进行保护,使用14 a后,取得满意的效果。La Que中心曾用AISI304不锈钢包套了3根钢管桩,其中一根于1952年包套,另两根于1958年包套。这3根桩支撑了实验室实验码头28~34 a后仍处于完好的状态。此外,还用AISI310不锈钢焊条焊接包套了12根桩(直径为500 mm)的飞溅区段和潮汐区段。据4 a和9 a后的报道指出,这些钢管桩取得了预期的良好保护效果。

另外也有采用牺牲钢防护,但由于其耐蚀性较差,如需耐用寿命为10 a,则其板厚至少10 mm以上,这将增加钢桩码头或采油平台的自重负荷,引发结构安全风险。而且,在外海风浪较大,现场安装焊接有一定的困难。因而,在发明更有效的防蚀方法后,这种方法将逐渐被淘汰。

(4) 钢筋混凝土构筑物以其坚固耐用,应用面广,原材料来源广等优点,在人类的生产和生活中得以大量应用。采用混凝土护套是保护浅海地区飞溅区钢桩的有效方法。这种防蚀方法虽较陈旧,但由于它在飞溅区和潮差区具有良好保护效果,故至今还有不少国家采用。研究报告指出,厚20 cm的混凝土覆盖层在飞溅区有很好的防腐蚀效果。施工时

宜用模板浇筑，若采用聚合物混凝土，则可大大提高保护层的力学强度。我国在这方面也有一定经验。顾正贤等[26]于1994至1996年采用玻璃钢护套灌注高强混凝土技术对杭州湾1#原油码头的引桥和系缆墩钢桩飞溅区进行防腐处理，混凝土厚度为5 cm。2 a后玻璃钢套管和内灌混凝土完好，保护层未被破坏。

该方法的缺点是：混凝土增加钢桩自重；此外，玻璃钢套泄漏后，由于混凝土中钢筋的腐蚀行为取决于其表面形成的具有保护性能的氧化物膜，钢筋周围自由氯离子的存在破坏了氧化膜并导致其局部击穿和腐蚀，防护寿命降低，而且混凝土中容易发生硅酸盐反应，使得钢筋的强度降低。因此，钢筋混凝土防护涂料实际耐久性能存在着不足。

(5) 德国介绍过一种防止码头钢管桩海水腐蚀的橡胶护套。采用这种护套时应先抽掉护套与桩表面间隙的残余空气，再在护套两端用环氧树脂密封，以达到隔水和绝氧的目的。苏联在60年代也研究过橡胶护套防蚀法，并在里海采油平台上应用。采用单独的橡胶护套，两端封闭后实现防护，虽然施工简便，但海水易于渗入，防护效果较差。

(6) 复层防蚀系统是一种在浪花飞溅区防腐性能优异的防腐方法，已广泛用于海水、土壤及大气中钢结构的保护，在浪花飞溅区防腐效果优异。日本在20世纪60年代引进英国Denso技术，70年代研制了Denso-EPT法 (防锈带+合成橡胶护套) 和Denso-FRP法 (防锈带+玻璃钢护套)，玻璃钢护套内部有10 mm厚聚乙烯薄板泡沫衬里，前者不耐冲击适于防波堤内，后者可用于近海；经进一步改良完善形成PTC复层防蚀系统。2005年中国科学院海洋研究所与日方中川防腐公司合作，引进PTC技术，2006年与日方在原有技术基础上开发了新型防蚀膏、防蚀带、防护套及施工工艺技术，形成再创新PTC技术。

PTC技术具有较突出的优点。防护效果优异，可适用于任何形状结构物；基材表面处理要求低；施工方便，可带水作业；具有良好密闭性和抗冲击性能；质量轻，对结构物无附加载重压力；环保，无毒无污染。用于浪花飞溅区钢铁设施保护，有效防护可达30 a以上[27]。

目前在日本、香港、英国等靠海的发达国家和地区较广泛应用，寿命可达30 a。国内应用实例为湛江港400#码头、胜利油田埕岛海上平台CB22V和CB273、宁波港中兴码头、大丰港码头等。2005年8月，海洋所、胜利油田设计院、山东海盛海洋工程集团完成胜利油田采油平台潮差区腐蚀与防护修复技术示范工程 (玻璃钢总面积70 m^2) 。海洋所李言涛依据3 a跟踪材料认为，该示范工程取得了良好的防护效果。2006年7月完工的青岛港液体化工码头续建二期工程采用钢管桩结构，其中钢管直径1200×114根，直径1000×91根，采用了PTC技术，使用寿命50 a。在使用7 a间，钢铁未发现明显腐蚀情况。李蕊等[28]首次在天津港范围内选用新型外包覆防腐系统，用于解决某码头钢管桩水位变动区的涂层破损问题，取得了良好的修复效果。

PTC包覆防蚀技术存在的主要不足有：施工工序较多；防锈油脂加工制备难；防锈带要具有良好的耐油性和抗老化性；大型、异型结构玻璃钢模套的预制加工及安装技术施工成本较高 (市场报价约1000元/m^2)。

3.2 重防腐涂料保护

防腐涂料是飞溅区的一种有代表性的防蚀方法。防腐涂料通过涂装工艺完整地覆盖于钢材表面形成具有保护性、装饰性和防腐蚀功能的薄膜覆盖层。在海洋环境中钢材表面往往有几道涂层，以构成一个整体系统涂层 (包括底漆、中间层和面漆)。海洋防腐涂料是使用比较广泛的一种技术，但是要注意涂料自身性能及涂料间的配套性，涂装的过程需要严格进行。

海洋用涂料一般应具有以下特性：优良的耐水性、低吸水性、抗离子透过性、抗电渗析性、耐候性、耐化学性、耐磨损性、缓蚀性能等。目前，在飞溅区比较常用的涂料是环氧底漆+厚膜型环氧玻璃鳞片涂层、无机富锌+高强度环氧涂层、无机富锌+环氧粉末涂层等厚膜涂层[29]。

无机富锌涂料[21,23]在海洋环境中具有优异的防锈能力和耐久性，且是一种良好的阴极保护涂料。富锌底漆中加入高比例的锌粉，保证了其与基体的附着力，同时锌还起到了阴极保护，Marcheboi等[30]研究分析，锌在不断溶解过程中，产生了$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$、$Zn_4Cl_2(OH)_2SO_4 \cdot 2H_2O$等产物，这些腐蚀产物可以阻挡腐蚀因子，起到屏蔽的作用。根据欧美、日本的经验，用于飞溅区结构防腐的最合适的配方是先涂50~100 μm厚无机富锌漆，再涂100~200 μm厚的环氧煤焦油沥青面漆。这样可不加其它保护而使用5~10 a。

乙烯系涂料 (厚浆型) 最近几年在国外也已广泛应用，特别在海军舰艇和海上钢结构使用很多。据日本报道，在钢表面涂厚225 μm乙烯漆，就有10 a寿命。

厚浆型氯化橡胶涂料，一次涂覆膜厚可达80~120 μm，既省工又能延长使用寿命，对海洋钢结构防腐蚀具有重要意义。许多浅海采油井架和海洋设施多采用此涂料，抗蚀性能良好。美国杜邦化学公司还利用氯丁橡胶防止外海采油平台支柱和套管腐蚀，耐久性高达15~35 a。但它在应用时必须先涂一种合适的粘结剂，然后高温硫化，切割时衬材易遭破坏，现场修补较困难，因而目前应用尚不普遍。硫化氯丁橡胶典型的使用厚度是6~13 mm。由于这种涂料不能在制造现场涂覆，所以在通常情况下，仅限于在管状构件的直线段使用。在管状构件的两端宜至少留有50 mm未涂覆的管段，以防在焊接过程中对氯丁橡胶的损伤[23]。

无溶剂环氧聚酰胺涂料[21]是美国壳牌化学公司首先研制成功的，具有坚韧、耐磨、耐海水和耐冲击等特点，曾在墨西哥湾、大西洋沿岸、委内瑞拉水域和波斯湾的外海采油平台上作过多年现场试验，在飞溅区应用效果良好。张立新等[31]研发的高性能熔融结合环氧粉末涂料和无溶剂双组份液体环氧涂料制备的涂层具有抗渗透力强，机械性能优异，耐腐蚀性能强，耐冲刷等优点，预计单独使用该涂层能达到预期防护寿命50 a，已在杭州湾跨海大桥和金塘跨海大桥钢管桩防腐工程使用。

玻璃鳞片涂料[21,22]是美国首先发明，它由无溶剂不饱和聚酯树脂和玻璃鳞片组成，其最大特点是这种涂层内含有大量极薄的鳞片状玻璃片，涂层厚1 mm即有平行排列的玻璃片130层左右，因而水、氧和其它各种离子很难渗透涂层，使其有极好的抗蚀性能，被称为海洋环境中超长期的防蚀材料，主要用于飞溅区防蚀。一些国家在钢桩与海洋平台中都采用到这种极具优异的防腐涂料。美国Ceilcote公司生产的玻璃鳞片煤焦油涂料，在近海固定或采油平台飞溅区使用，也有10 a寿命。国内学者用中碱玻璃鳞片为主要防腐蚀原料，制备了一种适用于海洋气候的高固含厚浆型环氧玻璃鳞片涂料。结果发现选用偶联剂包覆较好的玻璃鳞片，粒径为300目，用量为20%~25%，最能发挥其阻隔屏蔽效应。通过对环氧玻璃鳞片涂膜耐蚀性的测试，所研制的环氧玻璃鳞片涂料的耐阴极剥离性、耐盐雾、耐人工海水性能达到较高水准。该涂料可与阴极保护相结合，能为海洋环境使用的平台钢结构提供长效保护。

无溶剂环氧砂浆涂料[21]可在飞溅区部位的钢结构及混凝土上应用。这种涂料是在环氧树脂液料中加入专用填料组成的无溶剂环氧砂浆，其内含有优质颜料及少量脂肪族碳氢化合物。它的耐久性相当于蒙乃尔合金，但施工方便，价格便宜。SP—Guard涂料是美国研制成功的一种适合于水下或海上现场涂覆作业需要的、利用落潮结构物露出水面的机会能快干的无溶剂环氧砂浆涂料。它以能与水置换的环氧树脂为主要成分，配合填料等成分制成。干膜厚度为每道4 mm。这种涂料已在日本海洋观测塔、海上泊地、钢管桩、栈桥、航标、海底管道及船底修补上获得应用。姜秀杰等[32]研制了一种适用于海洋飞溅区钢结构保护的超厚膜环氧涂料，一道涂料施工厚度达1000 μm，缩短了工程时间，不存在多道涂料施工层间附着力不理想的弊端。

另外，聚硅氧烷面漆是最新专利技术重防腐面漆，高固体份，VOC低，且不含异氰酸盐，具有优异的耐候耐蚀性，配合中间漆使用，是飞溅区钢结构保护的理想产品。

防腐涂料容易涂装，可在现场组装后涂装，适用范围广，但涂料在使用过程中仍然表现出许多缺陷，很难保证其使用寿命。有机涂料涂装后，因溶剂挥发而产生针孔及高分子链结构的微间隙，给水、氧气及其它腐蚀介质形成扩散通道，从而引起涂层下基材腐蚀的发生。除了涂层自身的缺陷外，因为机械损伤造成涂层脱落，同样会引起局部腐蚀。最后，就是现场修复问题，特别是在飞溅区、潮差区内对设备上涂层破损处进行修补时，新涂装的涂料必须要干化一定的时间才能达到良好的性能，但由于潮汐的存在，干化时间很难保证。虽然现在已经有可以水下施工的重防腐涂料，但从现场应用的效果看，现场修复难以保证施工质量，达不到预期的效果。近年来，对涂层在干湿交替作用下的失效过程研究逐渐增多。张伟等[33]将干湿交替作用下涂层失效分为三个过程，其中干燥阶段对涂层的影响有两个方面，一是干燥阶段涂层中水溶液的渗出导致涂层空隙收缩，涂层防护性能增强；另一方面，干燥阶段会加速涂层的剥离，所以干湿交替对涂层劣化过程的影响取决于干燥阶段和浸泡阶段的时间比值。张亮等[34]研究了氟碳涂层在干湿交替作用下的失效过程，结果表明干湿交替导致涂层孔隙率增大并产生气泡，加速涂层失效过程。

3.3 阴极保护法

阴极保护法是防止钢铁腐蚀的有效方法。对于飞溅区的钢结构，由于缺乏足够的导电介质，使外加的电流所提供的保护不充分，阴极保护很难起作用。

美国专利提出的办法如下：对处于周期间浸部

位的钢桩和海洋采油平台、井架，在其表面充满锯屑、膨润土之类吸水物质或把石膏75%、膨润土20%和硫酸钠5%混合物的布制外套包覆在被保护的钢结构表面，再在这些吸水性材料的内部埋装镁合金之类的牺牲阳极，从而使钢结构获得充分保护。

黄彦良[35]提出了一种海洋浪花飞溅区钢铁设施腐蚀防护方法。它在浪花飞溅区的钢结构表面引入一层电解质膜，使牺牲阳极为钢结构表面提供阴极保护电流，以保护钢结构。具体为：在内层先将毛细吸水层缠绕于被保护体上，在钢结构表面引入一层电解质膜，在中层设牺牲阳极，为钢结构表面提供阴极保护电流，然后在外层设纤维增强的塑料外壳，用螺栓固定在钢结构上，构成牺牲阳极护套结构。本发明相对简单、使用安装方便，不但适用于新建海工设施的腐蚀防护，而且适用于已有设施腐蚀防护的更新和修复，还能方便地实现保护效果的监测。

3.4 涂料与阴极保护方法结合使用

理想的涂料应该是完好的没有缺陷的，但是由于有机涂层实际制备工艺以及自身性质的影响，体系中宏观和微观缺陷的出现是避免不了的，腐蚀会首先在这些微观或者宏观的缺陷处发生，造成缺陷处局部的点蚀、坑蚀。除此之外，有研究表明干湿交替循环过程会加速涂层失效。Allahar等[36]研究认为，有机涂层在干湿交替过程中，浸泡过程有机涂层的吸水系数大于干燥过程中的有机涂层的失水系数，这两个过程交替进行，加速了涂层通道的扩展和裂缝增加。Castela等[37]研究认为有机涂层在浸泡和干燥交替过程中，在有机涂层内部将产生应力加速涂层失效和腐蚀。所以，在实际情况中涂层防护作为单一的防护手段是不够的，而是跟阴极保护联合使用。通过包覆层或涂料与阴极保护的联合应用，阴极保护可以有效的实现对涂层本身可能存在的缺陷、失效等的保护，从而最大程度的减少基材可能发生的腐蚀；与此同时涂层的屏蔽作用可以大大降低阴极保护过程中所需要的保护电流，降低能耗，节约能源。

3.4.1 牺牲阳极法 (SACP)　牺牲阳极法是一种较古老的保护方法，可靠性高、施工容易、不干扰电器设备、成本较低、安装设备简单等优点。因此，对处于飞溅区、潮差区的涂层破损问题，人们最先采用的SACP对破损处的钢筋进行保护。

朱锡昶等[38]采用铝合金牺牲阳极和涂料对石化仓储库码头钢管桩进行保护，牺牲阳极设计保护寿命为10 a，牺牲阳极使用已达11 a。处于浪花飞溅区的涂层严重粉化变色，明显脱落。钢管桩在浪花飞溅区剩余壁厚平均值为17.27 mm (原厚为18 mm)，钢管桩已发生严重腐蚀。但在潮差区和全浸区钢管桩表面未见明显腐蚀迹象，体现了牺牲阳极的保护作用。

Rincon等[39]将Al-Zn-In阳极埋覆在混凝土中研究SACP是否会对飞溅区的钢铁实现保护。结果表明，SACP可使处于飞溅区的钢铁的电位极化到保护范围之内。但是，前提是混凝土的孔隙度在20%以下，并且电解质中Cl^-的浓度不能超过0.1%。这就大大限制了此种方法的应用范围。

Bertolini等[40]研究了改变牺牲阳极的位置对于保护效果的影响。结果表明：根据电阻的大小，SACP的保护高度仅仅达到水位线以上十几个厘米。因此SACP不能对处于海洋飞溅区的整套设备进行全面有效的保护。

3.4.2 外加电流法 (ICCP)　外加电流法可以满足较大的保护电流密度要求，具有输出电流连续可调、对防腐层质量要求较低、工程越大越经济以及保护装置寿命长等优点，可能的条件下若与缓蚀剂、防腐涂料或金属表面成膜剂联合并用，可使保护电流大大减小，同时保护电流在金属体上也较容易得到均匀分布，故被认为是最经济的方法[41]。

由于破损涂层在缺陷处有较高的静电屏蔽作用和涂层电压降 (IR)，因此为了阴极保护作用能够继续发挥效果，需要将所施加的阴极保护电位负移，以达到所需要的阴极保护效果。

宋义全等[42]采用环氧煤沥青作为涂层材料，研究了大块涂层 (面积比为4.91%) 破损比对Q235钢腐蚀特性及阴极保护效果的影响。结果表明：在阴极保护电位−850 mV (*vs* SCE) 下，随着保护时间的延长，阴极保护对破损涂层处碳钢的保护效果降低。

李玉楠等[43]应用电化学阻抗谱研究了不同保护电位对破损涂层的保护效果。结果表明：对于涂层表面存在小面积破损的情况，涂层防护与阴极保护协同作用的电位范围应该处于−1030 mV (*vs* SCE) 至−950 mV (*vs* SCE) 之间。

Jeong等[44]通过实验来验证ICCP+SACP联合使用的保护效果，并揭示ICCP与SACP之间的关系。结果表明：SACP使处于海洋全浸区及潮差区的钢铁得到很好的极化，ICCP对于处于电阻较高的海洋大气区的钢铁达到好的保护效果，但是飞溅区钢筋的极化幅度不明显，极化电位没有进入保护范围之内；ICCP与SACP系统之间没有相互影响，当有ICCP

时，海洋全浸区的极化电位仍然可达到-1000 mV (*vs* SCE)。在飞溅区被保护体表面湿度比较低时，SACP及ICCP电流都不能到达飞溅区。

两种经典阴极保护方法无论是单独使用还是联合使用，电流都不能达到飞溅区。这是因为一般有潮汐的港口平均中潮位处海水的浸泡率约为40%~60%，而平均中潮位以上部分的海水浸泡率逐渐减少，至浪花飞溅区时趋向于零。阴极保护方法的保护效果随着海水浸泡率的减少而减弱。当外部湿度下降时，由于缺乏足够的电解质电阻比较高，电流很难达到足够的保护高度。因此，需要找到一种方法，这种方法的电流分散能力要强，能够增加对涂层裂缝的保护潜力，在高阻环境也能对金属实现很好的保护。

3.4.3 脉冲阴极保护法 (PCP)　脉冲阴极保护技术相对于传统阴极保护技术来说，是一种新型的保护技术。脉冲技术中，研究的是一些不连续作用的电流，它们的持续时间很短，而且两次作用之间的时间间隔相对来说又很长，可以是周期性的也可以是非周期性的。电流大小、周期和频率均可以改变，是直流的一种特殊形式。其特点是在达到同样的保护效果的前提下，PCP所需电量仅为ICCP的60%~80%，而且形成的钙质沉积层的结构更好；PCP能够增加对涂层裂缝的保护潜力，在高阻环境下也能对金属实现很好的保护。

邱于兵等[45]采用挂片法，在人造海水和自来水介质中，对Q235钢在直流和方波脉冲电流阴极保护状态下的保护效果进行了对比研究。结果表明，二者的保护度相当，而PCP有更小的平均电流消耗和更高的保护效率。除此之外，邱于兵等人还研究了脉冲阴极参数对阴极保护效果的影响[46]。研究了方波脉冲电流幅值 (I_A)、频率 (f) 和占空比 (P) 的变化对于阴极极化电位 (E) 和极化幅度 ($\triangle E$) 的影响。结果表明，E和$\triangle E$随方波I_A、f和P的增加而变负，但当E接近或负于-1100 mV (*vs* SCE) 时，再增加各电流参数的值，E和$\triangle E$的负移程度都大大减小。各电流参数对$\triangle E$的影响程度不同，并与E值密切相关。提出调整电流参数总的原则和方法是：在达到所要求的保护效果的前提下，尽可能采用低P、低I_A的电流参数，并优先调整f，再调整I_A。

Glass等[47]指出PCP特别适用于当体系的电解质为非连续状态的情况。他应用间歇阴极保护技术 (方波脉冲) 对处于海洋潮差区的混凝土钢筋进行保护研究。在海洋飞溅区，当钢铁构建物上湿度比较低 (干) 时：PCP并不会像ICCP那样，给予适当的电流，阴极电位就会明显发生负移从而进入保护电位范围内。PCP通电期间，电位仅发生微小的负移。PCP主要是通过加速Cl^-迁移，改变阴极的腐蚀环境，维持金属表面的钝化状态来实现保护的。当湿度比较高 (湿) 时：PCP与ICCP保护机理相同，都是通过外界提供电流，使阴极电位明显负移。实验中I_A分别为40，100和150 mA/m^2；频率为500和1000 Hz；占空比为4%。研究结果表明：较低的电流密度 (平均电流密度为6 mA/m^2) 可有效的控制较高的初始腐蚀速率60 mA/m^2；在湿度比较低时，脉冲断电期间，电位不断正移一段时间后达到稳定。且随着I_A的增加，最后稳定的OCP越正。说明I_A越大，钢筋的钝态修复的越好。

汪世雷等[48]研究方波脉冲电流对牺牲阳极效果的影响，并与直流比较，研究其参数的变化对牺牲阳极输出电流的影响。结果表明，与直流的影响相同，只要有外加脉冲电流存在，牺牲阳极的输出就会受到影响，但是与直流不同的是，在外加脉冲不同时段，脉冲电流对牺牲阳极输出电流的影响不同，特别是在外加脉冲电流无电时段，牺牲阳极的输出电流始终没有减小，对阴极的极化作用也没有丧失，这是与直流最大的区别。脉冲阴极保护电流参数的变化对牺牲阳极的输出的影响：随着外加脉冲电流幅值增大，在外加脉冲无电时段，牺牲阳极的输出电流增大，在外加脉冲电流有电时段，牺牲阳极的输出电流减小直至为零，然后随着脉冲幅值的进一步增大，牺牲阳极电流反向增大；随着外加脉冲电流占空比增大，在外加脉冲无电时段，牺牲阳极的输出电流增大，在外加脉冲电流有电时段，牺牲阳极吸收的脉冲电流减小；外加脉冲电流频率对牺牲阳极的输出没有影响。

另有研究表明：PCP相比于ICCP来说，形成的钝化膜更加致密、完整、吸附性强、形成的钙质电沉积层也比较好，所以PCP表现出更好的保护效果。综上所述，脉冲阴极保护技术能够弥补外加阴极保护方法的不足，使电流能够渗入飞溅区涂层破损位置，从而更好的实现对浪花飞溅区钢结构的保护。

4 结语

海洋飞溅区钢结构的腐蚀已成为国内外热点课题，为了尽可能避免海洋飞溅区钢结构腐蚀带来的不良后果，延长钢结构的使用寿命，开发更加长效的防腐蚀技术具有非常重要的意义。近年，有关浪花飞溅区的腐蚀与防护研究已经取得了大量成果。在

实际应用中，覆层防护、重防腐涂料保护都表现出良好的保护效果。但是，由于自身缺陷或者机械损伤，涂层都表现出一定的缺陷。涂层和阴极保护联合应用被认为是最经济、有效的保护方法。与经典的外加电流保护技术相比脉冲阴极保护技术有其独特的优越性。

参考文献

[1] 侯保荣. 海洋钢结构浪花飞溅区腐蚀防护技术 [J]. 中国材料进展, 2014, 33(1): 27

[2] 陈君, 黄彦良. 低碳钢在浪花飞溅区的腐蚀防护研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 343

[3] 刘薇, 王佳. 海洋浪溅区环境对材料腐蚀行为影响的研究进展 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(6): 505

[4] 戴永寿. 国外港工和海工钢结构物潮差区和浪溅区的防腐设计研究及施工方法 [J]. 水道港口, 1981, (Z1): 33

[5] 朱相荣, 黄桂桥. 钢在海洋飞溅带腐蚀行为探讨 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 246

[6] Zhu X R, Huang G Q, Ling C F. Study on the corrosion peak of carbon steel in marine splash zone [J]. Chin. J. Ocean. Limnol., 1997, 15(4): 378

[7] 黄桂桥, 郁纯娟. 金属材料在海洋飞溅区的腐蚀 [J]. 材料保护, 1999, 32(2): 28

[8] 侯保荣, 西方笃, 水流彻. 钢材在海水—海气交换界面区的腐蚀行为 [J]. 海洋与湖沼, 1995, 26(5): 514

[9] 井上勝也. FeOOH-Fe_3O_4-無定形オキシ水酸化鉄集合系の電気伝導性と高次構造 [J]. 防食技術, 1986, 35(8): 462

[10] 黄桂桥. 合金元素对钢在海水飞溅区腐蚀的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(12): 511

[11] 黄桂桥. 不锈钢在海水飞溅区的腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(4): 211

[12] Wang X T, Duan J Z, Zhang J, et al. Alloy elements' effect on anti-corrosion performance of low alloy steels in different sea zones [J]. Mater. Lett., 2008, 62 (8/9): 1291

[13] 朱相荣. 海洋环境中铁锈的研究进展 [J]. 全面腐蚀控制, 1998, 12(2): 4

[14] Hirinobu N, Tsuguo, Kazuo I. Corrosion resistance of thermal sprayed Zn, Al and Zn-Al alloy against atmosphere corrosion [J]. Mater. Environ., 2002, 51(9): 404

[15] Tiong D K K. Experiences on "thermal spay aluminum (TSA)" coating on offshore structures [A]. Corrosion/2004 [C]. Houston: NACE, 2004

[16] 杨国栋, 陈均匀, 李玉梅. 电弧喷涂长效防护涂层的发展应用和研究现状 [J]. 内蒙古石油化工, 2010, 17: 17

[17] 周学杰, 张三平, 付志勇等. 金属喷涂层在海水中的腐蚀研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(4): 236

[18] 李焰, 邢少华, 李鑫等. 热浸镀层在青岛站的海水腐蚀行为对比(III)—飞溅区 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(9): 1527

[19] 邢少华, 蒋媛媛, 闫永贵. 热浸镀层在干湿交变环境中的腐蚀行为研究 [A]. 材料腐蚀与控制学术研讨会论文集 [C]. 蒙山, 2012: 123

[20] Tachibana K, Moriniga Y, Mayuzumi M. Hot dip fine Zn and Zn-Al alloy double coating for corrosion resistance at coastal area [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 149

[21] 戴永寿. 海洋钢结构物浪溅区和潮差区的腐蚀与防护 [J]. 材料保护, 1981, 2: 2

[22] Suzuki Y, Doi K, Kyuno T, et al. Study of Corrosion-protection Technologies in Splash and Tidal Zones Establishment of Corrosion-protection Technologies to Provide Long-term Durability at Low Cost for Offshore Steel Structures by Use of Methods for Wrapping of Highly Corrosion-resistant Metallic Materials [M]. Tokyo: Springer-Verlag, 1985: 561

[23] NACE, 海上钢质固定石油生产构筑物腐蚀控制的推荐做法. 2003, 28

[24] Powell C, Michels D H. Review of splash zone corrosion and biofouling of c70600 sheathed steel during 20 years exposure [J]. Proc. Euro. Corros., 2006: 24

[25] Carruthers D R. The use of 90/10 copper-nickel as a splash-zone cladding [A]. Proceedings of Seminar on Copper Alloys in Marine Environments [C]. Edgbaston, Birmingham, 1985: 65

[26] 顾正贤, 陈树深. 海运码头钢管桩在潮差区和飞溅区的防护技术 [J]. 腐蚀与防护, 2002, 23(3): 119

[27] 侯保荣. 钢铁设施在海洋浪花飞溅区的腐蚀行为及其新型包覆防护技术 [J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(4): 174

[28] 李蕊. 外包覆防腐系统在天津港水位变动区钢管桩防腐修复中的应用 [J]. 中国港湾建设, 2012, 2: 104

[29] 张彦军, 韩文礼. 海洋钢结构飞溅区防腐蚀技术现状 [J]. 全面腐蚀控制, 2012, 26(5): 8

[30] Marchebois H, Joiret S, Savall C. Characterization of zinc-rich powder coatings by EIS and man spectroscopy [J]. Surf. Coat. Technol., 2002, 157: 151

[31] 张立新. 表面工程应用实例: 重腐蚀涂层防护技术在海洋设备及埋地管道上的应用 [J]. 中国表面工程, 2009, 22(6): F0002

[32] 姜秀杰, 崔显林, 王志超等. 海洋浪溅区钢结构超厚膜环氧涂料 [J]. 上海涂料, 2010, 48(1): 13

[33] 张伟. 干湿交替环境中有机涂层失效过程的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010

[34] 张亮, 唐聿明, 左禹. 氟碳涂层在干湿交替环境下失效过程研究 [J]. 化工学报, 2011, 62(7): 1978

[35] 黄彦良. 一种浪花飞溅区钢铁设施腐蚀防护方法 [P]. 中国, 1477232A, 2004

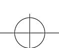
[36] Allahar K N, Hinderliter B R, Bierwagen G P, et al. Cyclic wet drying of an epoxy coating using an ionic liquid [J]. Prog. Org. Coat., 2008, 62: 87

[37] Castela A S, Simoes A M. Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements [J]. Prog. Org. Coat., 2003, 46: 55

[38] 朱锡昶, 葛燕, 李岩. 码头钢管桩牺牲阳极阴极保护10年效果 [J]. 水运工程, 2008, 6: 82

[39] de Rincdn O T, de Romero M F. Performance of sacrificial anodes to protect the splash zone of concrete piles [J]. Mater. Struct., 1997, 30: 556

[40] Bertolini L, Redaelli E. Throwing power of cathodic prevention applied by means of sacrificial anodes to partially submerged marine reinforced concrete piles: Results of numerical simulations [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2218



[41] 曲政, 庞其伟, 孟超. 钢质海水管道系统外加电流阴极保护的应用与探讨 [J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(4): 157

[42] 宋义全, 杜翠薇. 大块涂层缺陷对碳钢腐蚀特性及阴极保护效果的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 200

[43] 李玉楠. 阴极保护对破损有机涂层防护作用的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011

[44] Jeong J A, Jin C K, Chung W S. Tidal water effect on the hybrid cathodic protection systems for marine concrete structures [J]. J. Adv. Concr. Technol., 2012, 10: 389

[45] 邱于兵, 郭稚弧. 脉冲电流阴极保护技术 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(4): 227

[46] 邱于兵, 郭稚弧, 林汉同. 方波脉冲电流阴极保护机理研究 (II) 电流参数的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(6): 368

[47] Glass G K, Hassanein A M. Cathodic protection afforded by an intermittent current applied to reinforced concrete [J]. Corros. Sci., 2001, 43: 1111

[48] 汪世雷, 邱于兵, 郭兴蓬. 外加直流阴极保护对牺牲阳极效果的影响研究 [J]. 材料保护, 2007, 40(9): 53